# Über dissoziierte und reduzierte Zinkoxyd-Eisenoxyd-Kieselsäure-Gemische

## Ein Beitrag zur Erforschung zinkreicher Bleischlacken

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

Von

Helmut Gagel

aus Berlin-Dahlem

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1935
Tag der Promotion: 16. Oktober 1935

379

Referenten: Professor Dr. M. Bodenstein
Professor Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ich erkläre hiermit an Eidesstatt, dass ich die vorliegende Abhandlung selbst und ohne unerlaubte fremde Hilfe verfertigt habe. Die Arbeit ist keiner anderen Stelle zur Prüfung vorgelegt und ist weder ganz noch auszugweise veröffentlicht worden.

Inhaltverzeichnis

Seit

Einleitung: Anlass und Abgrenzung der Arbeit 1
Bekannte Grundlagen ..... 3
Darstellungsweise der Versuchsergebnisse ..... 5
Arbeitsweise ..... 5
Versuche ..... 7
Versuche im System $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ ..... 9
Orientierende Versuche im System $ZnO-FeO-Fe_2O_3$ .. 10
Schmelzversuche im System $ZnO-Fe_2O_3-SiO_2$ ..... 11
Dissoziationsversuche in Stickstoffatmosphäre bei $1320^o$- $1370^o$ ..... 15
Reduzierende Schmelzen im Kohletiegel ..... 18
Schmelzversuche in neutraler Atmosphäre ..... 21
Zusammenfassung ..... 25
Literatur ..... 27

## Einleitung

Während die Schlacken des Eisenhochofens durch die eingehende Bearbeitung des Systems $CaO$ $Al_2O_3$ $SiO_2$ durch Rankin und Wright (Lit.1.) bezgl. Konstitution der Erstarrungsprodukte als erforscht betrachtet werden können, und neuerdings auch die übrigen Metallschlacken, soweit sie zinkarm sind, durch die Arbeiten von Kohlmeyer (Lit.2.), Weynarth (Lit.3.) und verschiedener amerikanischer Forscher weitgehend untersucht sind, weiss man von den zinkreichen Bleischlacken nur wenig Systematisches.

Bei jeder Schlackenforschung wird man unterscheiden müssen zwischen der Erforschung auf Grund der Konstitution im erkalteten Zustand und den Beobachtungen bei höherer Temperatur, die sich z.B. auf die Flüchtigekti einzelner Bestandteile, auf die Oxydierbarkeit oder Reduzierbarkeit und auf die Fluidität der Schmelze beziehen.

Ausführliche Beschreibungen letzterer Art finden sich in jüngster Zeit in der angelsächsischen Literatur (Lit.4.), die jedoch, da sie Durchschnittsresultate von verschiedensten Versuchsbedingungen darstellen, ebensowenig im Stande sind, ein klares Bild zu liefern, wie die Analysen einiger zinkreicher Bleischlacken, die durch die Vielheit ihrer Bestandteile sich nicht übersichtlich ordnen lassen.

Und doch verdient gerade jetzt das Problem einer zinkreichen Bleischlacke die grösste Beachtung; denn die restlose Ausnützung aller im Lande befindlichen Metalle und der als Verunreinigung der Erze kostenlos miteingeführten Mineralien ist von grösster volkswirtschaftlicher Bedeutung.

Von solchen nicht immer gern gesehenen Beimengungen und Verwachsungen der Bleierze sind Zinkerze die wesentlichsten; denn obwohl durch Flotation eine weitgehende Trennungsmöglichkeit besteht, müssen doch auch jetzt noch oft verwachsene Zinkerze verschlackt werden, die, wenn ihre Aufarbeitung wegen zu geringen Zinkgehaltes nicht lohnt, der Volkswirtschaft verloren gehen.

Meistens bringt aber eine Anreicherung des Zinkgehaltes eine solche Heraufsetzung des Schmelzpunktes und der Viskosität mit sich, dass viele Hütten es vorziehen, zinkarme Schlacken zu erschmelzen, die auf die Halde gefahren werden. Andererseits zeigen jedoch die Analysen einiger amerikanischer Hütten (Lit.5.), dass Schlacken erschmolzen sind, die über 30% Zink, also bis 40% Zinkoxyd enthalten.

Hieraus ist zu entnehmen, dass die Anwesenheit einer grösseren Menge Zinkoxyd nicht unbedingt hohe Schmelztemperaturen hervorruft, d.h., dass es Mischungsverhältnisse geben muss, bei denen trotz hohen Zink-Gehaltes ein genügend niedriger Schmelzpunkt vorhanden ist.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, auf synthetischem Wege einige Mischungsverhältnisse zu bringen, welche - unter Verwendung der hauptsächlich in Frage kommenden Komponenten - einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen.

Gleichzeitig interessierte im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss der Oxydation auf die Schmelzbarkeit der eisenoxydulhaltigen Gemische; denn wie genaue Analysen zeigen, finden sich in den Schlacken neben Eisenoxydul meist wechselnde Mengen von Eisenoxyd, sei es in gelöster Form in Silikaten, sei es als Magnetit oder Zinkferrit (Lit.5.).

Da die wichtigsten Komponenten der zinkreichen Bleischlacken Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kieselsäure sind, läuft die vorliegende Arbeit also auf die Untersuchung von Teilen des Systems $ZnO-Fe_nO_m-SiO_2$ hinaus, wobei n und m das verschiedene Auftreten der Oxydationsstufe des Eisens zum Ausdruck bringen soll.

Nicht berücksichtigt werden konnte der Einfluss von Kalk, Schwefel, Tonerde und einigen anderen Bestandteilen der Schlacken, die nach der Menge ihres Vorkommens deren Eigenschaften wesentlich beeinflussen können.

Es konnte auch nicht im Rahmen der Arbeit liegen, ein abschliessendes Bild über die Bleischlacken zu geben, vielmehr sollte einmal in dieser Richtung orientierende Versuche gemacht werden.

## Die bekannten Grundlagen

Von dem das System $ZnO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ abgrenzenden binären System ist mit Sicherheit wohl nur das System $ZnO-SiO_2$ (Lit.5.) genau bekannt. Alle anderen Systeme weisen in den verschiedenen Bearbeitungen z.T. wesentliche Widersprüche auf.

### $ZnO-SiO_2$

In dem System ist eine kongrument schmelzende Verbindung ($2ZnO \cdot SiO_2$, Smp. $1512^0$) bekannt, die dem bekannten Mineral Willemit entspricht. Der tiefste Schmelzpunkt liegt mit 49,1 Mol% ZnO bei $1432^0$.

Da die Temperaturangaben der Bunting'schen Arbeit für sehr genau angesehen werden, wurde der eutektische Haltepunkt als Eichpunkt benutzt. Die Abweichung auf der Temperaturskala des Millivoltmeters betrug $13^0$.

### $FeO-Fe_3O_4$

Die Bearbeitung dieses Systems gestaltet sich wegen der leichten Oxydierbarkeit des Eisenoxyduls und wegen der Schwierigkeit, ein brauchbares Tiegelmaterial zu finden, nicht ganz einfach. Bei den ersten Untersuchungen wurde als Schmelzpunkt eines etwa dem Eisenoxydul entsprechenden Produktes $1370^0$ festgestellt (Lit.7.). Spätere Arbeiten bestätigten dies (Lit.8.) und fanden weiter, dass eine Verbindung FeO nicht an die genauen stöchiometrischen Verhältnisse gebunden sei (Lit.9.), sondern dass es nur einen an Sauerstoff reicheren Mischkristall gäbe, "Wüstit" benannt, der unterhalb von $570^0$ in Magnetit und sauerstoffhaltiges Eisen zerfalle. Diese Arbeit wurde nach verschienden Methoden durch mehrere Forscher nachgeprüft und im wesentlichen bestätigt (Lit.10,11,12,13.). Die Abweichungen der Arbeiten, die in der Begrenzung des Wüstitgebietes und hinsichtlich der Liquidus- und Soliduslinien bestehen, sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit belanglos.

### $FeO-SiO_2$

Die Verschiedenheiten der Temperaturangaben in den letzten vergleichbaren 5 Arbeiten (vgl. S. ), die in der angewandten Methodik eine gewisse Genauigkeit versprechen, sind ausserordentlich gross. (Lit.14,15,16,17,18.). So weist der Schmelzpunkt der Verbindung $2FeO \cdot SiO_2$ unter den genannten Arbeiten Unterschiede bis zu $200^0$ auf - der Mittelwert liegt bei etwa $1250^0$. Die Unterschiede sind einmal in der Versuchsanordnung begründet, die bei allen Silikaten besondere Sorgfalt erfordert, und wohl auf den verschiedenen Sauerstoffgehalt des Eisenoxyduls zurückzuführen, der bedingt ist durch die Atmosphäre im Ofen.

Genaue Analysen des Endmaterials der Versuche führten aus Yamada (Lit.15.) und Bowen & Schairer (Lit.16.). Nach ihren Untersuchungen bestand der eisenoxydische Bestandteil der Endprodukte nie aus reinem Eisenoxydul, sondern es fanden sich neben kleinen Mengen metallischen Eisens wechselnde Mengen Magnetit (bis 16%). Trotz gleicher experimenteller Versuchsanordnungen weichen die gefundenen Schmelzpunkte für Fayalit um etwa $150^0$ voneinander ab. Da Fayalit unter Abscheidung metallischen Eisens schmilzt, ist also das System $FeO-SiO_2$ nur als ein Teil des Systems $Fe-Fe_3O_4-SiO_2$ aufzufassen. Dennoch wird man aus praktischen Gründen es meist als Teil des Systems $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ darstellen.

Im Rahmen dieser Arbeit erschien es nicht so wichtig, einen weiteren Beitrag zu den Gleichgewichtsverhältnissen in dem oben erwähnten System zu geben; es erschien vielmehr wünschenswert festzustellen, welche Produkte durch Dissoziation bei hohen Temperaturen und durch Reduktion in Gegenwart von Kohle bei den Temperaturen des Schachtofens aus den eisenoxydhaltigen Gemischen entstehen, und welchen Schmelzpunkt sie haben. Ferner ergab sich aus den in dem Schrifttum vorhandenen Temperaturdifferenzen, dass man bei den Versuchen, die sich auf dieses System aufbauen, unter verschiendenen Bedingungen arbeiten muss, um genügende Genauigkeit der Ergebnisse gewähren zu können. Es war anzunehmen, dass die verschiedenen Versuchsbedingungen nicht genau dieselben Ergebnisse zeitigen würden.

$Fe_2O_3$-$SiO_2$

Hedvall & Sjömann (Lit.19.) untersuchten Gemische von Eisenoxyd und Kieselsäure bis unterhalb der Dissoziationstemperatur des Eisenoxydes. Sie fanden einegewisse Löslichkeit der Komponenten ineinander, wenn sie längere Zeit auf die Temperaturen ihrer kristallinen Umwandlungspunkte erhitzt wurden.

Kleffner und Kohlmeyer (Lit.20.) erhitzten obige Gemische bis zu 1600° und erhielten weitgehend dissoziierte Produkte. Reine Ferrosilikate wurden hierbei nicht erhalten, auch nicht, wenn unter strömendem Stickstoff die Dissoziation stattfand.

$Fe_2O_3$-$Fe_3O_4$

Es ist schon lange bekannt, dass Eisenoxyd bei hohen Temperaturen entsprechend der Gleichung $3Fe_2O_3 = 2Fe_3O_4 + \frac{1}{2}O_2$ dissoziiert. In den zahlreichen Arbeiten darüber, die bisher zu einem abschliessenden Zustandsdiagramm noch nicht geführt haben, finden sich hinsichtlich der Konstitution die grundsätzlich verschiedenen Meinungen vertreten, dass einmal $Fe_2O_3$ und $Fe_3O_4$ eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden (Lit.21.), und andererseits, dass beide Komponenten im festen Zustand nahezu unlöslich sind (Lit.22.). Alle Arbeiten über dieses System werden vom Buro of Mines kritisch besprochen (Lit.23.), doch verliert diese Besprechung dadurch an Wert, dass darin nicht die Arbeit von Schmidt (Lit.24.) erwähnt wird, der auf Grund isobarer Messungen schliesst, dass $Fe_2O_3$ bei 1300° fast sprungartig in $Fe_3O_4$ übergeht, und dass nur eine geringe Löslichkeit von $Fe_3O_4$ in $Fe_2O_3$ vorhanden ist.

$Fe_2O_3$-ZnO

Es ist die Existenz der beiden Ferrite $ZnO \cdot Fe_2O_3$ und $2ZnO \cdot 3Fe_2O_3$ bekannt (Lit.25,26,27.). Beide Verbindungen haben den Gitterbau des Magnetit und sollen nach Kato (Lit.27.) mit diesem vollständig mischbar sein. Dies ist wohl auch der Grund dafür, dass über das magnetische Verhalten dieser Verbindungen widersprechende Beobachtungen vorliegen. Über den Schmelzpunkt und die Dissoziation der Zinkferrite ist nichts genaues bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige orientierende Versuche in dieser Richtung unternommen (vgl. S.11).

FeO-ZnO

Hierüber ist im Schrifttum bisher nichts bekannt.

Bekannt ist ferner als Regel für das thermische Verhalten aller oxydischen Systeme, soweit sie für Metallschlacken in Betracht kommen, dass die eutektischen Punkte sehr nahe bei einfachen stöchiometrischen Verhältnissen liegen (Lit.2.).

## Darstellungsweise der Versuchsergebnisse

Da bei den vorgenommenen Schmelzen die oxydische Eisenkomponente nie in reiner Form vorlag, war es nicht möglich, die Versuchsergebnisse zusammenfassend graphisch darzustellen, wenn man nicht die Produkte auf drei gemeinsame Komponenten zurückführte. Es bestand somit die Notwendigkeit, ein konstantes Verhältnis zweier Komponenten als Einheit zu fixieren. Wenn man so auch die Versuchsergebnisse in ein ternäres Diagramm eintragen kann, so muss doch betont werden, dass es sich dabei eben nicht um ein Dreistoffsystem handelt, sondern dass dieses Diagramm einen willkürlichen Schnitt durch das als Tetraäder dargestellte Vierstoffsystem $ZnO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ darstellt. Das gilt besonders für das Diagramm $ZnO-FeO-SiO_2$, bei dem das verwendete Eisenoxydul 10% Eisenoxyd enthielt.

Wurde $Fe_2O_3$ als einzige oxydische Komponente eingetragen, so wurde das Erstarrungsprodukt durch Angabe des bestimmten Dissoziationsgrades definiert.

Da durch die Dissoziation als wesentliche Komponente meist Magnetit bzw. sein Mischkristall mit Zinkferrit entstand, schien es bei Betrachtung der Schmelzpunkte somit übersichtlicher, Magnetit als dritte Komponente einzutragen, obwohl Eisenoxyd als Ausgangsmaterial gedient hatte, und die Dissoziation mit wechselndem Zinkoxyd und Kieselsäuregehalt teils weit über die Magnetitbildung hinausgegangen, teils noch dahinter zurückgeblieben war. Deshalb wurde im Diagramm die eingewogene Menge Eisenoxyd als bis zum Magnetit dissoziiert eingetragen. Die Anzahl der Mole $Fe_2O_3$, die über die Zusammensetzung $Fe_3O_4$ hinaus analytisch gefunden waren, wurden, als zur Definition des Schmelzpunktes gehörend, mit negativem Vorzeichen eingetragen; entsprechend erhielten die überschüssigen Mole FeO im Diagramm positive Vorzeichen.

Zur Übersicht, und um Vergleiche zu erleichtern, wurden die Schmelzen, die meist zu einfachen molekularen Verhältnissen eingewogen waren, nach diesen Molverhältnissen benannt, und zwar in der Reihenfolge $ZnO\ Fe_2O_3-SiO_2$. So bedeutet Nr. 212, dass diese Schmelze ihrer Einwage nach vor der Dissoziation aus zwei Molen ZnO, einem Mol $Fe_2O_3$ und zwei Molen $SiO_2$ zusammengesetzt war. Diese Bezeichnung gilt auch dann für die übrigen $Fe_2O_3$reichen Schmelzen, wenn der Übersicht halber zur Darstellung Magnetit gewählt wurde.

Das Auffinden dieser molekularen Zusammensetzungen wird, wenn die Diagramme sich auf Gewichtsprozente beziehen, ausserordentlich erleichtert, wenn Linien gezogen werden zwischen jeder Komponente und den einfachen Molverhältnissen der beiden anderen. Die ternären Molverhältnisse sind dann durch die Schnittpunkte dieser Linien gegeben, sie sind also aus rein praktischen Gründen gezogen und dürfen keinesfalls kristallographische Phasen abgrenzend gewertet werden, da sie keine Systeme trennen.

## Arbeitsweise

Wie oben erwähnt, enthalten viele Metallschlacken Magnetit und Ferrite. Bei der leichten Dissoziierbarkeit von $Fe_2O_3$ lag es nahe, bei den Versuchsschmelzen im Ausgangsmaterial $Fe_2O_3$ zu verwenden. Ein grosser Teil der Versuche befasst sich mit der Erhitzung von $ZnO\ Fe_2O_3-SiO_2$-Gemischen an Luft und später in neutraler Atmosphäre. Da man aus diesen Versuchen aber noch keine sicheren Rückschlüsse über das System $ZnO-FeO-SiO_2$ ziehen konnte, wurde später reduzierend gearbeitet und zwar nach verschiedenen Methoden.

Einerseits wurde versucht, in Anlehnung an die Verhältnisse im Schachtofen die Gemische direkt im Kohletiegel und unter reduzierender Atmosphäre mit hinreichender Reinheit zu erschmelzen. Die thermischen Daten wurden hierbei dadurch festgestellt, dass bei der Temperaturablesung am Millivoltmeter - (Das Thermoelement tauchte durch doppelte Schutzrohre geschützt in die Schmelze) - die Viskosität der Schmelze beobachtet wurde. Eine hinreichende Genauigkeit wurde durch öfteres Wiederholen der Versuche, teils unter abgeänderten Versuchsbedingungen, erhalten. Die Produkte wurden durch Vollanalysen nachgeprüft.

Andererseits wurden reduzierende Ausgangsmaterialien erschmolzen, die nach magnetischer Entfernung des freien Eisens 10% $Fe_2O_3$ enthielten. Aus diesem Material wurden mit ZnO und $SiO_2$ verschiedene Mischungen hergestellt, die im Sinterkorundtiegel (Siemens) bei direkt hineingestelltem Thermoelement unter Stickstoff geschmolzen wurden. Wenn auch die thermischen Effekte meist recht gut ablesbar waren, so waren doch Nachkorrekturen erforderlich, die die Genauigkeit der Methode herabsetzten. Deshalb wurden die Schmelzpunkte der so gefundenen definierten Produkte noch statisch in der Weise nachgeprüft, dass Bruchstücke der Schmelzprodukte,die in Platintiegeln eine Stunde auf konstante Temperatur erhitzt waren, nach einer Temperatursteigerung von je 50° betrachtet wurden. Die Formänderung dieser Produkte ergänzte die gefundenen Temperatur- und Viskositätsbeobachtungen. Vergleichsweise wurden auch so die Schmelzpunkte einiger direkt im Kohletiegel geschmolzenen Produkte nachgeprüft.

Um die Apperatur für die folgenden Dissoziationsversuche zu eichen, wurden Versuche über das System $Fe_2O_3$-$Fe_3O_4$ angestellt in einer ähnlichen Apparatur, wie sie schon Kieffner benutzte. Die zu untersuchende Substanz wurde in reiner Stickstoffatmosphäre längere Zeit bei konstanter Temperatur erhitzt und der Sauerstoffverlust gewichtsmässig und titrimetrisch bestimmt. Die Methode, die anzeigt, bis zu welchem Endzustand bei einer bestimmten Temperatur die Dissoziation geht, lässt immerhin Vergleiche zu.

Der hierzu benutzte Stickstoff (angegebene Analyse: 0,2% $O_2$, 0, 1% $H_2$, 0,24% $CH_4$ ($C_2H_4$), 0,1% CO, 0,2% $CO_2$,1,2% Edelgase, 97,75% $N_2$) besäss einen Überschuss anreduzierenden Substanzen, vielleicht auch noch durch verstäubte Kompressorenöle. Es musste also in erster Linie, und das ist in der Literatur bisher nicht zu finden gewesen, für die Entfernung der reduzierenden Substanzen gesorgt werden. Das geschah in der üblichen Weise, dass der Stickstoff durch ein auf dunkle Rotglut erhitztes Rohr, das mit Kupferoxyd und Kupferspiralen gefüllt war, hindurch geleitet wurde. Von Zeit zu Zeit musste das durch den Gebrauch reduzierte Kupferoxyd wieder oxydiert werden. Gewaschen wurde der Stickstoff dann mit Kalilauge, Schwefelsäure und fester Chromsäure.

Als Ofen wurde ein Heraeus-Platindraht-Innenwicklungsofen benutzt, für höhere Temperaturen ein solcher mit Rhodiumdraht. Das Innenrohr war Pythagorasmasse (Haldenwanger,Berlin).

Um das Pythagorasrohr sauerstoffrei zu bekommen, wurde versucht, den Sauerstoff durch schnell durchgeleiteten Stickstoff zu verdrängen. Jedoch zeigte es sich, dass nach zweistündigem schnellen Durchleiten von Stickstoff eine reduzierte Kupferspirale beim Erwärmen noch 0,2 g Sauerstoff aufnahm. Um allen Sauerstoff zu entfernen, und um gleichzeitig den entstehenden zu binden, wurden im eben noch heissen Teil des Rohres Kupferspiralen angebracht. Dass dadurch eine

saubere Stickstoffatmosphäre erreicht wurde, zeigen spätere Versuche, die denselben Dissoziationsgrad von Eisenoxyd bei gleichen Erhitzungen anzeigen, wobei einmal die Substanz in kaltem Stickstoff abgeschreckt, ein andermal im Rohr erkalten gelassen wurde. Die Differenz lag in der Fehlergrenze, nämlich 1/10 mg. Das Rohr wurde vor Gebrauch auf Dichtigkeit untersucht und kontrolliert, sodass keine Oxydation durch Diffusion stattfinden konnte.

Das Tiegelmaterial bestand aus Platin und Sinterkorund. Über die Tiegelfrage haben Sosmann und Hostetter (Lit.21.) gearbeitet. Sie stellten fest, dass das Platin für diese Versuche nur in beschränktem Masse geeignet sei, weil es an Gewicht durch aufgenommenes Eisen zunähme. Andererseits hat Westermann (Lit.28.) das Platin und Silber bei hohen Temperaturen (über 1200°) in oxydischer Form durch Kieselsäure und Aluminiumoxyd gebunden. Da sich in sämtlichen Produkten eigener Versuche Platin nachweisen liess, kann man wohl annehmen, dass Platin und Eisenoxyd in irgendwelchen Gleichgewichten mit einem gebundenem Platinoxyd und Eisen bei hohen Temperaturen stehen. Schon Kleffner (Lit.20.) hat gefunden, dass Platinschiffchen mit rauher Oberfläche die Dissoziation sehr fördern. Er hat diese Werte jedoch nicht veröffentlicht. Nähere Untersuchungen hierüber konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht angestellt werden. Alle Messungen in Platingeräten geben aber besonders in Gegenwart von Kieselsäure und Zinkoxyd mehr oder minder Streuwerte und nicht so gute Ergebnisse wie die Versuche bei Verwendung von Sinterkorundschiffchen. Da aber Platintiegel öfter zu gebrauchen sind, Sinterkorundtiegel dagegen nur für eine Schmelze, die sich nicht wieder daraus entfernen lässt, wurden meistens Platinschiffchen benutzt, und die Werte in Sinterkorundtiegeln nachgeprüft.

Bei Feststellung des Verlustes von Sauerstoff durch Wägung muss berücksichtigt werden, dass dies in Gegenwart von Zinkoxyd nicht möglich ist, da Zinkoxyd ab 1400° schon beträchtlich flüchtig ist.

Die Ausgangsmaterialien wurden analysiert und waren rein bis auf den festgestellten Glühverlust. Die Wägung der Produkte wurde jedoch erst vorgenommen, nachdem die gefüllten Schiffchen eine halbe Stunde bei 1000° geglüht waren und dann konstantes Gewicht zeigten.

Die Temperaturen wurden in der Mitte über den Schiffchen gemessen. Während der Versuche wurde auf gleichmässige Temperatur geprüft. Auf die Länge desgrössten Schiffchens ergab sich bei 1400° eine Differenz von 15°, bei den kleinen Schiffchen betrug sie maximal 5°. Aus den späteren Eichversuchen ergab sich jedoch die Genauigkeit der Temperaturangabe auf ± 20°.

Für die Schmelzen in oxydierender Atmosphäre bei grossen Einwagen hat sich am besten wegen seiner gleichmässigen Wärmeverteilung ein Kohlegriess-Widerstandsofen geeignet, in dem als Schutz für die Platingefässe ein keramischer Tiegel hineingestellt war.

## Versuche

Nach diesen beiden Arbeitsweisen wurde Eisenoxyd im Platin- und Sinterkorundschiffchen erhitzt. War das Produkt auf die gewünschte Temperatur erhitzt, so wurde diese gewöhnlich zwei Stunden konstant gehalten, eine überaus reichlich bemessene Zeit, die Zersetzung hatte meistens nach einer halben Stunde ihren Endzustand erreicht.

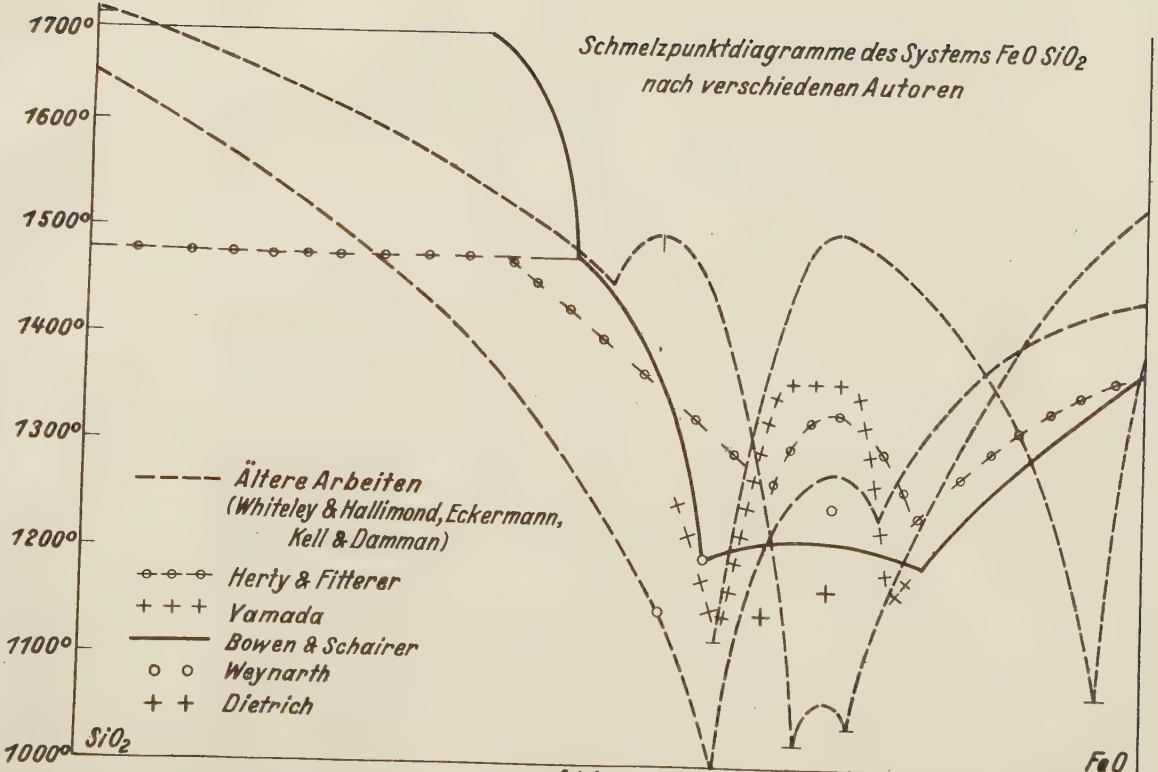

Schmelzpunktdiagramme des Systems FeO SiO2
nach verschiedenen Autoren
1700°
1600°
1500°
1400°
1300°
1200°
1100°
1000°
SiO2
FeO
Ältere Arbeiten
(Whiteley & Hallimond, Eckermann,
Kell & Damman)
Herty & Fitterer
Yamada
Bowen & Schairer
Weynarth
Dietrich

Abb. 1

Bei Erhitzungen auf 1300° enthielt das Produkt im Platinschiffchen 27,4% Eisenoxydul, das im Sinterkorundschiffchen 27,1%. Dieser geringfügige Unterschied ist nicht durch Fehlerversuchen bedingt, sondern war bei allen Versuchen genau gleich; er war unabhängig von der Dauer der Erhitzung (bis 24 Stunden) und von der Geschwindigkeit der Abkühlung. Auf 1320° erhitzt enthielt das Produkt 30,4% Eisenoxydul, bestand also aus Magnetit.

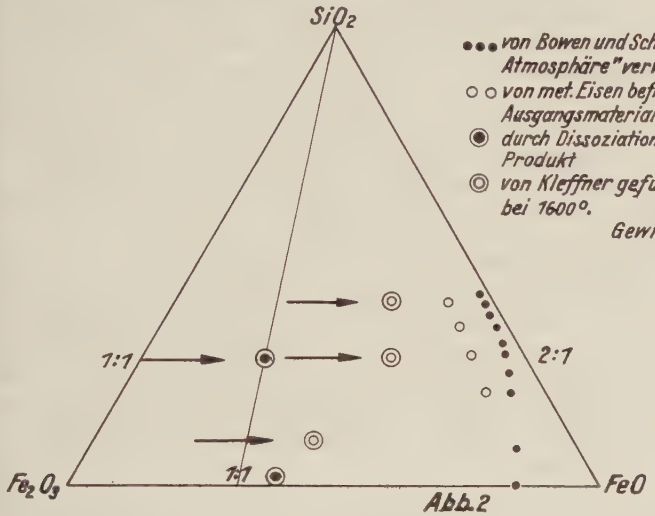



Abb. 2

Versuche im System $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$

Nachdem die Apparatur durch Dissoziationsversuche mit Eisenoxyd geeicht war, wurden einige Kontrollschmelzen im System $FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ vorgenommen. In den Abbildungen 1 und 2 sind die Versuchsergebnisse von Kleffner eingetragen sowie die Produkte, die Bowen und Schairer zur Aufstellung ihres Diagramms verwendet haben, ausserdem einige Produkte eigener Versuche, nämlich das oben erwähnte von metallischem Eisen befreite Ausgangsmaterial für spätere Silikatschmelzen. Bei Nichtentfernung des Eisens wurden - analytisch auf $FeO/Fe_2O_3$ gerechnet - die Werte von B. und Sch. erhalten, auch die Schmelzpunkte liegen ziemlich nahe beieinander, obwohl die erhaltenen Produkte in Bezug auf die Sauerstoffverteilung von anderer mineralogischer Zusammensetzung sind. Die Schmelzpunkte liegen tiefer als die von Weynarth für reine Ferrosilikate gefundenen.

Obwohl die Produkte nach ganz verschiedenen Methoden gewonnen waren und sich teilweise wesentlich in ihrem Sauerstoffgehalt unterscheiden, zeigen die einzelnen Serien doch analogen Charakter und beweisen somit, dass alle diese Versuchsmethoden zu gleichen Produkten führen können.

Trotz dieser grundsätzlichen Übereinstimmung der Versuchsergebnisse lag es nahe, die in Platingefässen ausgeführten Dissoziationsversuche bei Verwendung verschiedenen Tiegelmaterials in einer Stich-

probe 1) nachzuprüfen. Die Kleffnerschen Versuchsergebnisse waren d: dass Kieselsäure auf die Dissoziation des Eisenoxydes bis zur Temperatur der Magnetitbildung keinen Einfluss habe, dass aber dann eine Zersetzung des Magnetit durch die Kieselsäure stattfinde. Ich konnte die Ergebnisse der Kleffnerschen Arbeit nur teilweise bestätigen.

Die meisten Versuche, die im Platinschiffchen ausgeführt wurde bestätigen den von Kleffner angegebenen Dissoziationswert; die entstehenden Produkte waren bei 1450° noch nicht geschmolzen. Dagegen blieb die Dissoziation bei eigenen Versuchen mit Sinterkorundschiffchen und auch bei einem Versuch im Platintiegel bei der Magnetitbildung, also der Zusammensetzung $2Fe_3O_4$-$3SiO_2$ stehen. Ein 14 Stunden auf 1330° gehaltenes Produkt dieser genauen Zusammensetzung war an den Tiegelwandungen angeschmolzen; es muss also kurz vor dem Schmelzen gewesen sein. Obwohl es noch bis 1450° erhitzt wurde, trat keine weitere Zersetzung ein. Die zu fünfeckigen Kristallen erstarrte Schmelze hatte ein ähnliches Aussehen wie die meisten der später ausgeführten Zinkoxyd-Eisenoxyd-Silikatschmelzen, sie hatte einen magnetischen Umwandlungspunkt von 580 ± 5°.

Da als Erklärung für dieses verschiedene Verhalten bei der Dissoziation wohl nicht Bildung von festen Lösungen derart in Frage kommt, wie sie Hedwall unter anderen Versuchsbedingungen beobachtet hat, kann es sich wohl nur darum handeln, ob Kieselsäure mit dem entstehenden Eisenoxydul reagiert und die Dissoziation so beeinflusst, oder ob das Produkt $2Fe_3O_4 \cdot 3SiO_2$ Zeit hat, ein eigenes Gitter auszubilden. Das entstehende Produkt müsste also, da Korngrösse und Vermahlungsgrad stets gleich waren, nur von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig sein, jedoch ergaben die verschiedenen Versuche kein eindeutiges Bild.

Bei einer Erhitzung auf 1450° ergab dasselbe Ausgangsprodukt im Sinterkorundtiegel geschmolzene Kristalle der genauen Zusammensetzung $2Fe_3O_4 \cdot 3SiO_2$, in dem gleichzeitig daneben erhitzten Platintiegel jedoch war ein wesentlich höher dissoziiertes Sinterprodukt entstanden, das dem der Kleffner'schen Versuche entsprach. Dabei ist zu beachten, dass die dicken Sinterkorundschiffchen bei diesen Temperaturen anscheinend eine andere Wärmeverteilung haben als die dünnen Platinschiffchen; denn bei den späteren vergleichbaren Schmelzen waren die im Sinterkorundschiffchen gleichmässiger erstarrt und zu grösseren Kristallen ausgebildet, als die im Platinschiffchen.

Diese Versuche zeigen deutlich, wie schwer es ist, bei Ferrosilikaten Gleichgewichtsbedingungen zu erfassen.

## Orientierende Versuche im System $ZnO$-$FeO$-$Fe_2O_3$

Analog den Dissoziationsversuchen im System $Fe_2O_3$-$SiO_2$ wurden unter Beibehaltung derselben Versuchsanordnung und desselben Tiegelmaterials einige orientierende Dissoziationsversuche im System $ZnO$-$Fe_2O_3$ gemacht. Die übereinstimmenden Versuchsergebnisse, die in beiliegender Abbildung 3 eingezeichnet sind, zeigen die grosse Beständigkeit der Zinkferrite bei hohen Temperaturen. Keines dieser Produkte ist bis 1600° geschmolzen, alle sind aber sehr fest zusammengesintert und von grosser Härte. Diese grosse Beständigkeit und der ausserordentlich hohe Schmelzpunkt der Ferrite verdient im Rahmen der Arbeit besondere Beachtung.

1) Benutzt wurde das Molverhältnis $1Fe_2O_3 \cdot 1SiO_2$, vgl. S.9

Da es nicht möglich war, auf diese Weise zu eisenoxydulreichen Produkten zu gelangen, wurden in Kohletiegeln reduzierende Versuche angestellt. Es ist ausserordentlich schwer, reduzierend zu Produkten des Systems ZnO-FeO zu gelangen. Das einzige homogene, gesinterte Produkt, das für spätere Versuche brauchbar war, hatte die angenäherte Zusammensetzung 1ZnO·1FeO (vgl.Abb.). Es wurde erhalten durch Erhitzen von Eisenoxydul "Merck" (das ca 50% Eisenoxyd enthielt, Rest Eisenoxydul) mit überschüssigen Zinkoxyd bei 1200° im Kohletiegel im Tammannofen. Ein bei 1300° geschmolzenes Produkt 2FeO·1ZnO liess sich nicht reproduzieren.

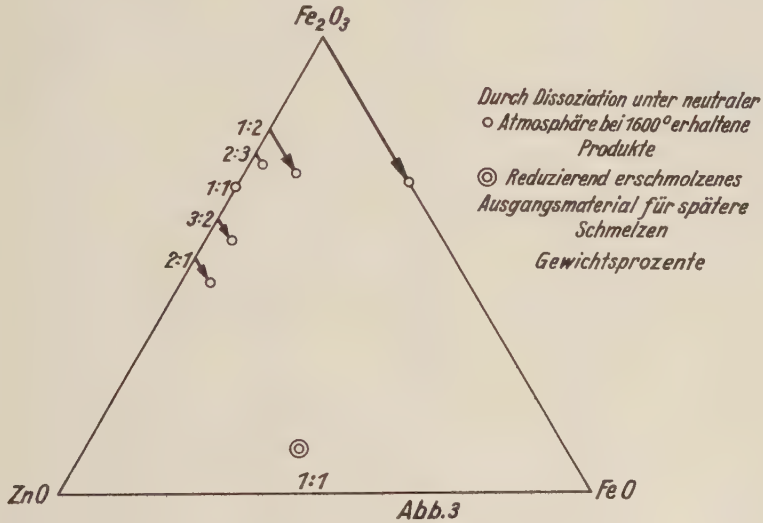



Abb.3

Schmelzversuche im System $ZnO-Fe_2O_3-SiO_2$

Nach diesen Vorversuchen wurden Hauptversuche nach verschiedenen Arbeitsmethoden ausgeführt.

Zur genauen Feststellung der Schmelzpunkte von Zinkoxyd-Eisenoxyd-Kieselsäuregemischen bei Luftatmosphäre wurden Versuche in grossen Platintiegeln (ca 30 g Einwage) ausgeführt, bei denen die thermischen Effekte direkt mit Thermoelementen festgestellt werden konnten, da die Erhitzungs- und Abkühlungskurven recht gut übereinstimmende Werte ergaben. Bei den erstarrten Gemischen wurde der Dissoziationsgrad des Eisenoxydes beim Erstarrungspunkt festgestellt. Ergänzt wurden diese Werte noch dadurch, dass einige Schmelzen bei 1530° an der Luft abgeschreckt wurden.

Magnetische Untersuchungen und Betrachtung der Versuche im Anschliff dienten zur Ergänzung der obigen Schmelzbeobachtungen an oxydierender Atmosphäre.

Zur Absuchung des Systems nach tiefsten Schmelzpunkten wurden zweckmässig einfache Molzusammensetzungen ausgewählt. Im Hinblick auf das niedrigste Eutektikum im System $ZnO-SiO_2$, das beim Molverhältnis 1:1 liegt, wurden auf der Linie von hier nach der dritten aufgezeichneten Komponente $Fe_nO_m$ die meisten Schmelzen ausgeführt.

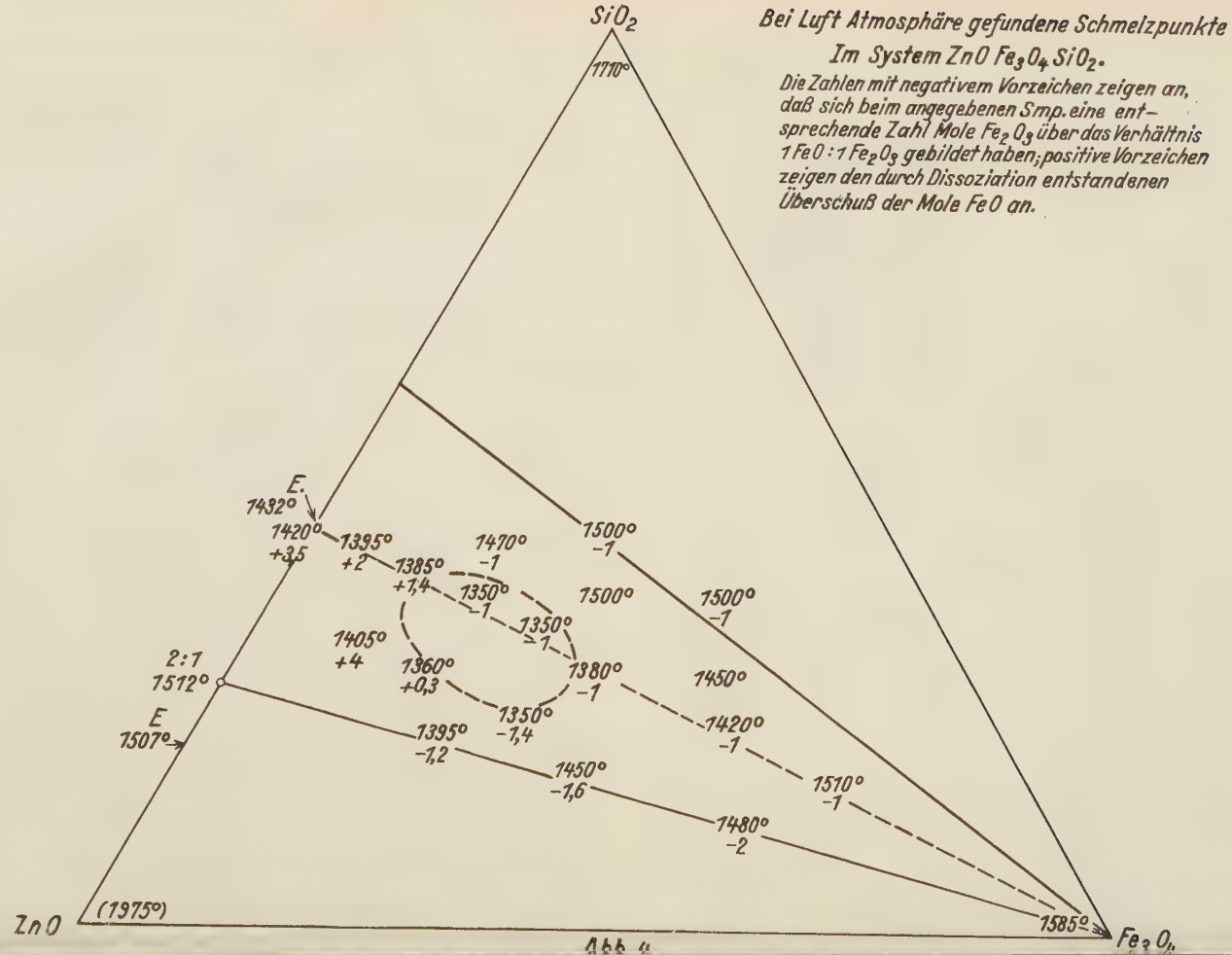

SiO2
1710°
Bei Luft Atmosphäre gefundene Schmelzpunkte
Im System ZnO Fe3O4 SiO2.
Die Zahlen mit negativem Vorzeichen zeigen an, daß sich beim angegebenen Smp. eine entsprechende Zahl Mole Fe2O3 über das Verhältnis 1 FeO : 1 Fe2O3 gebildet haben; positive Vorzeichen zeigen den durch Dissoziation entstandenen Überschuß der Mole FeO an.
E.
1432°
1420°
+3,5
1395°
+2
1385°
+1,4
1470°
-1
1350°
-1
1500°
-1
1500°
-1
1350°
-1
1405°
+4
1360°
+0,3
1380°
-1
1450°
2:1
1512°
1350°
-1,4
E
1507°
1395°
-1,2
1420°
-1
1450°
-1,6
1510°
-1
1480°
-2
ZnO
(1975°)
1585°
Fe3O4

Abb. 4

| Nr. | Zusammensetzung ZnO $Fe_2O_3$ $SiO_2$ | Erstarrg.P. °C | Dissoziationsgrad Gew.% FeO | Mol FeO / Mol $Fe_2O_3$ | magnet.Umwandlg.-Punkt |
|---|---|---|---|---|---|
| 1) | 21 2 | 1380 | 23 | 2,1/3 | 280 |
| 2) | 1 1 2 | 1500 | 24 | 2 /3 | 380 |
| 3) | 1 1 1 | 1420 | 23 | 2 /3 | 480 |
| | erhitzt auf | 1550 | 24 | 2,2/3 | 400 |
| 4) | 2 1 4 | 1500 | 24 | 2 /3 | 400 |
| 5) | 2 1 3 | 1500 | 31 | 1 /1 | 400 |
| 6) | 312 | 1350 | 19 | 1,6/3 | 250 |
| 7) | 1 2 2 | 1420 | | | |
| 8) | 2 2 1 | 1480 | 12,5 | 1 /3 | 260 |
| 9) | 6 1 4 | 1360 | 33 | 1 /1 | 280 |
| 10) | 77 11 | 1450 | 29 | 2,8/3 | 490 |
| | | 1320 bei | 53 | | |
| 11) | 4 1 2 | 1395 | 21 | 1,8/3 | 280 |
| 12) | 2 1 1 | 1450 | 16,4 | 1,4/3 | 120 u.300 |
| 13) | 11 3 11 | 1350 | 22 | 2 /3 | 550 |
| | erhitzt auf | 1550 | 28 | 2,6/3 | 330 |
| 14) | 11 2 11 | 1350 | 16,5 | 1,4/3 | 280 |
| | erhitzt auf | 1500 | 25 | 2 /3 | 150 |
| | " " | 1550 | 30,4 | 1 /1 | 100 |
| 15) | 4 1 5 | 1470 | 22 | 2 /3 | 280 |
| 16) | 20 1 20 | 1395 | 44 | 5 /3 | 280 |
| 17) | $ZnOSiO_2$+2%$Fe_nO_m$ | 1420 | 49 | 2 /1 | 50 |
| 18) | 7 11 7 | 1510 | 22 | 2 /3 | 420 |
| 19) | $ZnOSiO_2$+7,5%$Fe_2O_3$ | 1385 | 40 | 1,5/1 | 230 |
| | +7,5% FeO | 1385 | 53 | 7,5/3 | |
| 20) | 10 1 10 | 1370 | 23 | 2 /3 | 280 |
| | $ZnOSiO_2$+10%FeO | 1370 | 53 | 2,5/1 | |
| 21) | $ZnOSiO_2$+12,5%$Fe_2O_3$ | 1350 | 24 | 2 /3 | 280 |
| | +12,5%FeO | 1310 | 53 | 2,5/1 | |
| 22) | 4 1 4 | 1350 | 23 | 2 /3 | 280 |
| | $ZnOSiO_2$+20% FeO | 1260 | 53 | 2,5/1 | |
| 23) | $ZnOSiO_2$+30%$Fe_2O_3$ | 1350 | 27 | 2,5/3 | 280 |
| | +30%FeO | 1230 | 53,7 | 2,5/1 | |
| 24) | 12 1 8 | 1405 | 52 | 2,5/1 | 280 |

Auf diese Weise wurden 24 verschieden zusammengesetzte Produkte geschmolzen. Viele Versuche wurden wiederholt, dabei wurde teils die Erhitzungsgeschwindigkeit geändert, teils die Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre; ferner wurden einige Schmelzen wesentlich über ihren Schmelzpunkt erhitzt und die in der Einwage gleichen Produkte verglichen. So war es möglich, anfangs auftretende Widersprüche zu klären. Die wichtigsten so gewonnenen Daten sind in beiliegenden Tabellen und Diagrammen eingetragen, sie sind in wenigen Worten erklärt; soweit man aus den vorgenommenen Versuchen Folgerungen ziehen darf - und es lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, ein abgeschlossenes Diagramm aufzustellen - ergibt sich folgendes thermisches Bild:

Bei den entstehenden Produkten tritt nur ein bedeutendes eutektisches Tal zutage. Es zieht sich, vom niedrigsten Eutektikum des Systems $ZnO-SiO_2$ ausgehend, stark verbreiternd in Richtung $Fe_nO_m$ hin. Vermutlich wird auch das andere Eutektikum darin einmünden. Im Wesentlichen wird es beherrscht durch die Dissoziation des Eisenoxydes. Eine direkte Herabsetzung des Schmelzpunktes des binären Eutektikums findet nur bis zu einem Gehalt von 12,5% $Fe_nO_m$ (an Luftatmosphäre) statt. Das geht auch daraus hervor, dass der Schmelzpunkt nicht wesentlich vom Sauerstoffgehalt des zugefügten $Fe_nO_m$ abhängig ist, erst bei höherem Gehalt ist dieser für Schmelzen und Erstarren ausschlaggebend. Der Schmelzpunkt wird beherrscht durch die Dissoziationstemperatur des Eisenoxydes, ist also abhängig von der Sauerstoffkonzentration der darüber liegenden Atmosphäre. Es liess sich k e i n P r o d u k t finden, das u n t e r h a l b d e r D i s s o z i a t i o n s t e m p e r a t u r s c h m i l z

Für den Vergleich von Schmelzen war es eine nötige Vorbedingung, genau gleiche Versuchsbedingungen zu schaffen. Je höher die geschmolzenen Produkte erhitzt wurden, desto stärker dissoziierten sie. Andererseits oxydieren sie sich infolge der Trägheit der Silikate beim Abkühlen nur langsam zurück, und diese anders zusammengesetzten Produkte zeigen dann einen anderen Erstarrungspunkt. Da also die Dissoziationswerte, wie sie in den erkalteten Produkten vorliegen, nur bei genau gleich erhitzten Produkten übereinstimmen, wurden ihre Werte im ternären Diagramm abgerundet eingetragen, jedenfalls bei der Definition der gefundenen Schmelzpunkte.

Wenn man diese gefundenen Schmelzpunkte der $ZnO-Fe_2O_3-SiO_2$-haltigen Gemische in Form eines ternären Diagramms darstellt, zeigen sie eine gewisse Ähnlichkeit mit denen des Systems $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ (Lit.29.).

Da die Spinelle in beiden Systemen als Hauptkomponente auftreten, schien das thermische Bild, das für beide Systeme einfache Formen annimmt (im Gegensatz etwa zu dem System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ u.ä. als Überblick hinreichend geklärt, und es wurden deshalb von weiteren Schmelzpunktbestimmungen an oxydierender Atmosphäre abgesehen.

Dagegen interessierte noch die Gesetzmässigkeit der Dissoziation für eine konstante Temperatur. Da die vorigen Bestimmungen mehr für den Erstarrungspunkt der Schmelzen gelten, wurden einige vergleichende Schmelzen aus dem flüssigen Zustand bei ca 1530° abgeschreckt. Es ergaben die Schmelzen Nr. 122, 111, 414, 7.7.11 einen Eisenoxydulgehalt von 30 bis 32%, der also etwa der Magnetitbildung entspricht, während die Schmelzen 211 mit 27% FeO und 221 mit 24% FeO wohl infolge von Bildung undissoziierter Zinkferrite dahinter

zurückblieb. Das gleichmässige Dissoziationsbild bleibt also bei dieser konstanten Temperatur. Wie weit sich die Dissoziationsgleichgewichte verschieben lassen, das war durch Versuche unter Stickstoffatmosphäre zu klären.

## Dissoziationsversuche in Stickstoffatmosphäre bei 1320°- 1370°

Analog den bisher beschriebenen Vorversuchen von Eisenoxydgemischen mit Zinkoxyd und Kieselsäure unter neutraler Atmosphäre wurden solche einfacher molekularer Zusammensetzung bis zur Temperatur der Magnetitbildung und später darüber hinaus erhitzt, und der erreichte Dissoziationsgrad analytisch bestimmt. Die Versuche wurden in dem oben beschriebenen Kohlegrieswiderstandsofen in kleinen Tiegeln wiederholt, um sicher zu gehen, dass gegebenenfalls ähnliche Erscheinungen wie sie bei der Dissoziation von Eisenoxyd in Gegenwart von Kieselsäure auftraten, nicht unbemerkt blieben. Da die geschmolzenen Produkte, ähnlich wie es Eitel schon bei anderen Silikaten beobachtet hat, sich infolge ihrer Oberflächenspannung gegenüber Platin auf diesem weit auszudehnen suchen, sie "kriechen" an den Tiegelwandungen empor, macht sich bei höheren Temperaturen, sobald die Produkte geschmolzen sind, die die Dissoziation fördernde Wirkung recht bemerkbar; da andererseits das einzige sonst noch brauchbare Tiegelmaterial, Sinterkorund, sich schon merklich in den Schmelzen löst, muss auf die Wiedergabe der Versuche über 1400° hier verzichtet werden, da sie zu grosse Streuungen aufweisen.

Die Werte bei tieferen Temperaturen weisen, bedingt durch verschiedenes Tiegelmaterial, Öfen und Anordnungen, gewisse Streuungen auf, die sich aber in einem gewissen Rahmen hielten. In die Tabelle wurden die Mittelwerte eingezeichnet.

### Bei 1500° an der Luft abgeschreckte Gemische

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr.7 | der | Zusammensetzg. | 122 | enthielt | abgeschreckt | 30% | FeO | (des $Fe_nO_m$) |
| 22 | " | " | 414 | " | " | 32% | " | " |
| 10 | " | " | 7.7.11 | " | " | 31% | " | " |
| 12 | " | " | 211 | " | " | 27% | " | " |
| 8 | " | " | 221 | " | " | 24% | " | " |

### Abhängigkeit einiger Schmelzpunkte vom Sauerstoffgehalt

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Nr | 211 | schm.m.ca | 16% | FeO | d.$Fe_nO_m$ | b.1450°, | m.54% | FeO | d.$Fe_nO_m$ | b.1320° |
| " | 221 | " " | 13% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1480°, | " 38% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1350° |
| " | 212 | " " | 22% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1320°, | " 90% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1220° |
| "7.7.11. | " | " | 29% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1450°, | " 53% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1320° |
| " 21.) | " | " | 22% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1350°, | " 53% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1300° |
| " 22.) | " | " | 22% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1350°, | " 53% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1260° |
| " 23 | " | " | 22% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1350°, | " 53% | FeO | " $Fe_nO_m$ | " 1230° |

Mittlerer Dissoziationswert von drei vergleichbaren Versuchen unter Stickstoffatmosphäre

Gefundene Menge Gew.% FeO des eingewogenen $Fe_2O_3$

| Nr. | 10. | 1. | 10 | 515 | 414 | 313 | 212 | 111 | 121 | 211 | 221 | 112 | 122 | 7. | 11. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| b. 1450° | | | | 75 | | | 76 | 31 | | | | | | | 31 |
| 1360° | | | 75 | 68 | 66 | 54 | 45 | 7,7 | 26 | 45 | 36 | 60 | 30 | | |
| 1290° | | | 45 | 33 | 22 | 22 | 22 | 7,7 | 13 | | 18 | 24 | 15 | | |
| 1220° | | | | 11 | 8 | 11 | 12 | 7,7 | 8 | 8 | 5 | 8 | 4 | | |

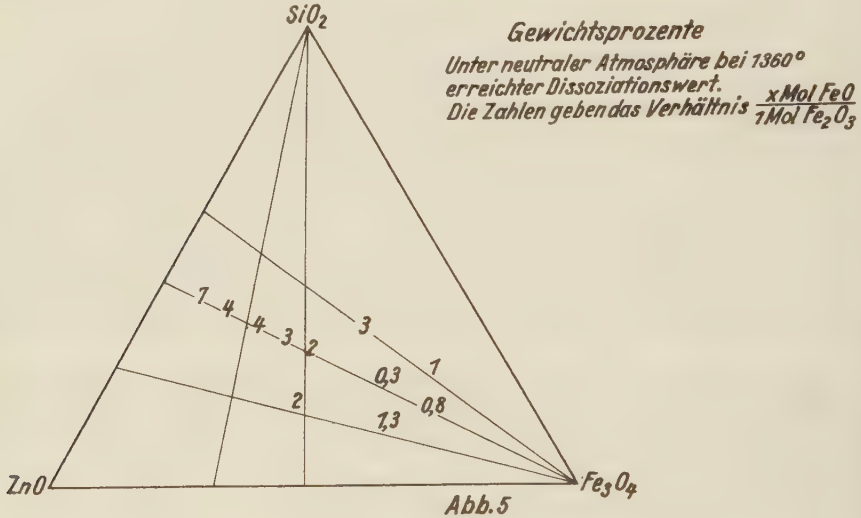



Abb.5

Grössere Differenzen traten bei dem Produkt der Einwage 111 auf, ähnlich wie bei dem Vorversuch $1Fe_2O_3$-$1SiO_2$. Im Sinterkorundtiegel hatte das Produkt 111 stets den genau konstanten Gehalt von 7,7% FeO des eingewogenen Eisenoxydes im Temperaturbereich von 1220° bis 1380°, erst dann schmolz es unter Zersetzung bis zum Molverhältnis $1FeO \cdot 1Fe_2O_3$. Dieselbe Substanz, gleicherweise erhitzt, war im Platintiegel wesentlich weiter dissoziiert und schmolz erst über 1400°. Bei diesen Versuchsreihen liegen die Schmelzpunkte tiefer als bei oxydierender Atmosphäre, soweit sie durch die Dissoziation bedingt sind. Dazu ist noch festzustellen, dass die Schmelzen auf der Linie 212-515 zwar schon bei 1280° den Dissoziationswert ihres Schmelzpunktes an Luft erreicht haben, dass davon jedoch nur Produkt 3,5.1.3,5 beim Schmelzen war.

Grössere Unterschiede in den Erstarrungspunkten bestehen bei den Schmelzen 211 und 221, bei denen Zinkferrite vorherrschend sind. Wird deren Existenzbereich durch Dissoziation in neutraler Atmosphäre zurückgedrängt, so liegt der Schmelzpunkt der neu entstandenen Produkte über 100° tiefer. Der Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf den Schmelzpunkt muss sich am stärksten bemerkbar machen bei den eisenoxydreichsten Produkten, jedoch sind gerade diese Schmelzen am wenigsten dissoziiert.

Wie der Vergleich zeigt, wächst die Dissoziation bei Schmelzen unter Stickstoffatmosphäre mit steigendem Zinkoxyd-Kieselsäuregehalt, während sie in oxydierender Atmosphäre im grossen und ganzen unabhängig davon ist und nur durch Temperatur bedingt ist.

Welche Verschiebungen mineralogisch durch die Dissoziation eintreten, darüber geben die magnetischen Untersuchungen nähere Anhaltspunkte, deren Befunde beim mikroskopischen Betrachten der Produkte bestätigt wurden.

Schon beim Betrachten der Schmelzprodukte ohne Mikroskop konnte man erkennen, dass viele Schmelzen nicht einheitlich waren, sondern dass Spinelle und Silikate in wechselndem Verhältnis nebeneinander vorkamen. Um festzustellen, wie weit Magnetit bzw. sein Gemisch mit Zinkferrit das System beherrschen, wurden die Produkte magnetisch untersucht. Die Substanz wurde im Platinschiffchen zwischen zwei starken Elektromagneten solange erhitzt, bis sie unmagnetisch wurden. Trägt man a) die Temperatur, b) die Stromstärke in ein Koordinatensystem ein, so erhält man entsprechend dem Curie'schen Gesetz eine gleichseitige Hyperbel, also ein Umwandlungsintervall, das beim Magnetit nur wenige Grade beträgt, bei den Zinkferriten z.T. sehr gross ist. Für beiliegende Tabelle wurde der Punkt als Umwandlungspunkt gewählt, bei dem die 160 mg Eisenoxyd enthaltene Substanz mit 20 Amp. eben noch angezogen wurden.

Die Untersuchungen ergaben folgendes Bild:
Bei Erhitzungen auf ca $1260^{\circ}$ zeigen alle Produkte Umwandlungspunkte nahe beim Magnetit, nämlich zwischen $500^{\circ}$ und $600^{\circ}$ bei einer Anziehungskraft, die 1-2 Amp. entsprach, nur das an Zink reichste Produkt 412 (U.P.$530^{\circ}$) benötigte 4 Amp. Die unter Stickstoff bei $1360^{\circ}$ dissoziierten Produkte zeigten schon eine stärkere Differenzierung der Kurven, dass an Zink reichst, 211, hat schon bei $200^{\circ}$ einen deutlichen Umwandlungspunkt, der die Anwesenheit von Zinkferrit beweist. Der Umwandlungspunkt der übrigen Produkte steigt dann von $450^{\circ}$ (bei 515) regelmässig bis $520^{\circ}$ für 121. Die Schmelzen 515, 414, 313, die bei der gleichen Menge $Fe_2O_3$ grössere Anziehungsstärken gebrauchten, zeigen, dass hier der Zinkspinell noch vorkommt, aber nicht in dem Masse vorherrschend ist wie bei den anderen Schmelzen.

Die an der Luft geschmolzenen und erstarrten Produkte geben, wohl wegen der Aufoxydation beim Abkühlen nicht so klare Kurven. Nur die Produkte, deren Schmelzpunkte in der Dissoziationstemperatur lagen, und die nicht darüber hinaus erhitzt waren, zeigten einheitliche Kurven mit einem Umwandlungspunkt von $280^{\circ}$. Die Schmelzen, die durch Zinksilikat beherrscht werden, zeigen einen niederen Umwandlungspunkt zwischen $100^{\circ}$ und $150^{\circ}$.

Bemerkenswert ist die Kurve von Produkt 11,2,11, das, auf $1400^{\circ}$ erhitzt, einen Umwandlungspunkt von $280^{\circ}$ hat; erhitzt man es jedoch auf $1500^{\circ}$, so zeigt es, je nach Art der Abkühlung, Umwandlungspunkte von $100-150^{\circ}$. Gleichzeitig zeigten die erstarrten Produkte nur noch Silikatnadeln, die Magnetit eingeschlossen hielten, und das ist auch wohl der Grund, dass das neu entstandene Produkt einen Schmelzpunkt von $1400^{\circ}$ zeigte. Die entsprechende Schmelze von Nr. 11,3,11 ergab eine Veränderung des Umwandlungspunktes von $560^{\circ}$ auf $320^{\circ}$.

Ganz allgemein wurde beobachtet, dass die magnetischen Umwandlungspunkte um so tiefer lagen, je höher die Substanz erhitzt war. Das Kristallbild änderte sich gleichzeitig derart, dass die Zinksi-

likate, die eine gewisse Löslichkeit für $Fe_3O_4$ haben, das Aussehen beherrschten.

## Reduzierende Schmelzen im Kohletiegel

Aus den Dissoziationsversuchen allein liessen sich auf das Verhalten der eisenoxydulhaltigen Gemische keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Deshalb wurde versucht, in mehreren grundsätzlich verschiedenen Versuchsreihen einen Überblick über das System ZnO-FeO-$SiO_2$ zu bekommen.

Es bestanden mehrere Möglichkeiten reduzierend Schmelzen auszuführen.

Man konnte Zinkoxyd-Eisenoxyd-Kieselsäuregemische direkt reduzieren; das hatte den Vorteil, dass bei diesen Versuchen der geringste Verlust an Zinkoxyd auftrat, jedoch den Nachteil, dass durch die notwendige Nachsetzen der noch nicht reduzierten Substanz sich nur schwer ein gleichmässiger Sauerstoffgehalt in den Schmelzen erzielen liess, eine Grundbedingung für den Vergleich von Schmelzen. Bei diesen Versuchen war es möglich - wahrscheinlich wegen des Gehaltes an Eisenoxyd - sehr zinkreiche Schlacken mit über 40% Zinkoxyd zu erschmelzen.

Eine andere Möglichkeit war die, eine Serie von Ferrosilikaten als Ausgangsmaterial zu erschmelzen, und dann durch wechselnde Zusatz von Zinkoxyd "Schnitte" durch das System zu legen. Es zeigte sich aber, dass beim Zusatz von Zinkoxyd, zumal wenn dies in kompakter Form geschah, sich während des Einrührens in die flüssige Schlacke sich hochschmelzende Verbindungen bildeten, die sich nur schwer lösten. Diese Schmelzen waren deshalb nicht immer homogen, und so wurde auch diese Methode fallen gelassen und für eine Reihe von Versuchen folgendermassen vorgegangen:

Als Ausgangsmaterial dienten die reduzierend erschmolzenen Ferrosilikate, die mit Zinkoxyd gemahlen und gemischt im Kohletiegel eingeschmolzen wurden.

Die so erschmolzenen Silikate waren zwar praktisch frei von Eisenoxyd (unter 2%), ihre thermischen Daten jedoch sind in reduzierender Atmosphäre nur schwer genau erfassbar. Die für solche Arbeiten übliche Art der Temperaturmessung durch Thermoelemente, die durch doppeltes Schutzrohr (Kohle und Pythagoras) vor chemischen Angriffen geschützt wurden, erwies sich für diese Versuche als ungeeignet, thermische Kurven aufzunehmen. Abgesehen davon, dass Erhitzungs- und Abkühlungskurven bei dieser Versuchsanordnung nicht übereinstimmen können, waren die auftretenden thermischen Effekte so gering, dass sie infolge der grossen Wärmekapazität des doppelten Schutzrohres nicht mehr auswertbar waren.

Ganz unbrauchbar sind infolge des stets auftretenden und verbrennenden Zinkdampfes alle Arten der optischen Temperaturmessunge

Um wenigstens grössenordnungsmässig Vergleichswerte für die Erstarrungspunkte dieser Gemische zu haben, wurde folgende Methode gewählt:

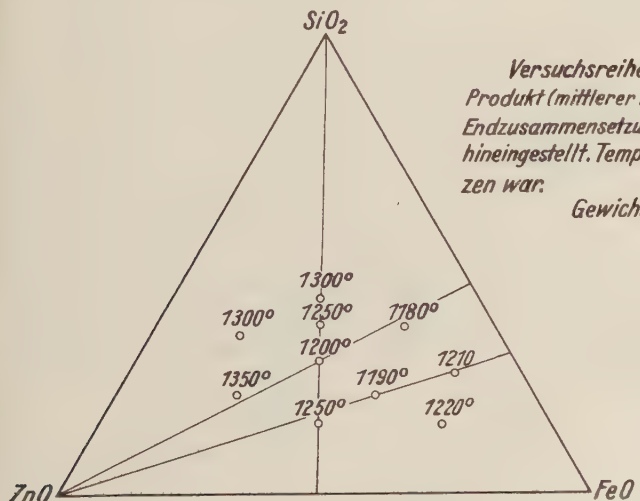
In die Mischung wurde ein Thermoelement doppelt geschützt eingebettet. War die Masse geschmolzen, wurde mittels eines Kohlestabes die Viskosität der Schmelze während des Erstarrens beobachtet, während gleichzeitig die Temperatur abgelesen wurde. Das Temperaturintervall, in dem die Substanz fest wurde, war meist so gross, dass

der Schmelzpunkt näher definiert werden musste. Im Rahmen dieser Arbeit interessierte sowohl der Beginn der Erstarrung, der sich jedoch nicht genau feststellen liess, als auch die Temperatur, in der die Schlacke so zähflüssig ist, dass sie erstarrt wirkt.

Es hat sich als zweckmässig erwiesen, die Temperatur als Erstarrungspunkt anzunehmen, bei der das Kohleschutzrohr eben noch gerade aus der Schmelze herausgedreht werden konnte. Wenn diese Arbeitsweise auch angreifbar ist, zumal bei Silikaten, so geben die gefundenen Werte doch einen Beitrag zu den Bedingungen im Schachtofen, der dem Hüttenmann ebenso wichtig ist wie Gleichgewichtsbestimmungen in Platintiegeln; und deshalb seien hier die Mittelwerte dieser Versuche als Ergänzung zu den noch folgenden wiedergegeben.

Zunächst wurden Ferrosilikate mit 23% bis 45% Kieselsäure erschmolzen, die bei 1160° bis 1220° geschmolzen waren. Durch Zusatz von schon geringen Mengen Zinkoxyd wurde der Schmelzpunkt sehr stark herabgesetzt, gleichzeitig nahm die Fluidität wahrnehmbar zu. Durch weiteren Zusatz wurde die Schmelze wieder zähflüssiger, merkwürdigerweise wurde aber der Punkt des Festwerdens nicht wesentlich heraufgesetzt. Es war nicht möglich, auf diese Weise Schmelzen mit über 45% Zinkoxyd zu erhalten. Auch diese an Zinkoxyd reichsten Schmelzen waren für die Schmelzpunktbestimmungen auch oft deshalb wertlos, weil sie, wie der Anschliff zeigte, nicht homogen waren. Es ist anzunehmen, dass die zinkreichsten Produkte in reduzierender Atmosphäre nur dann beständig sind, wenn ein Teil ihres Zinkoxydes an Eisenoxyd gebunden ist. Dafür spricht auch, dass es möglich war, Schlacken mit über 50% Zinkoxyd zu erschmelzen, wenn man Zinkoxyd-Eisenoxyd-Kieselsäuregemische direkt reduzierend niederschmolz.

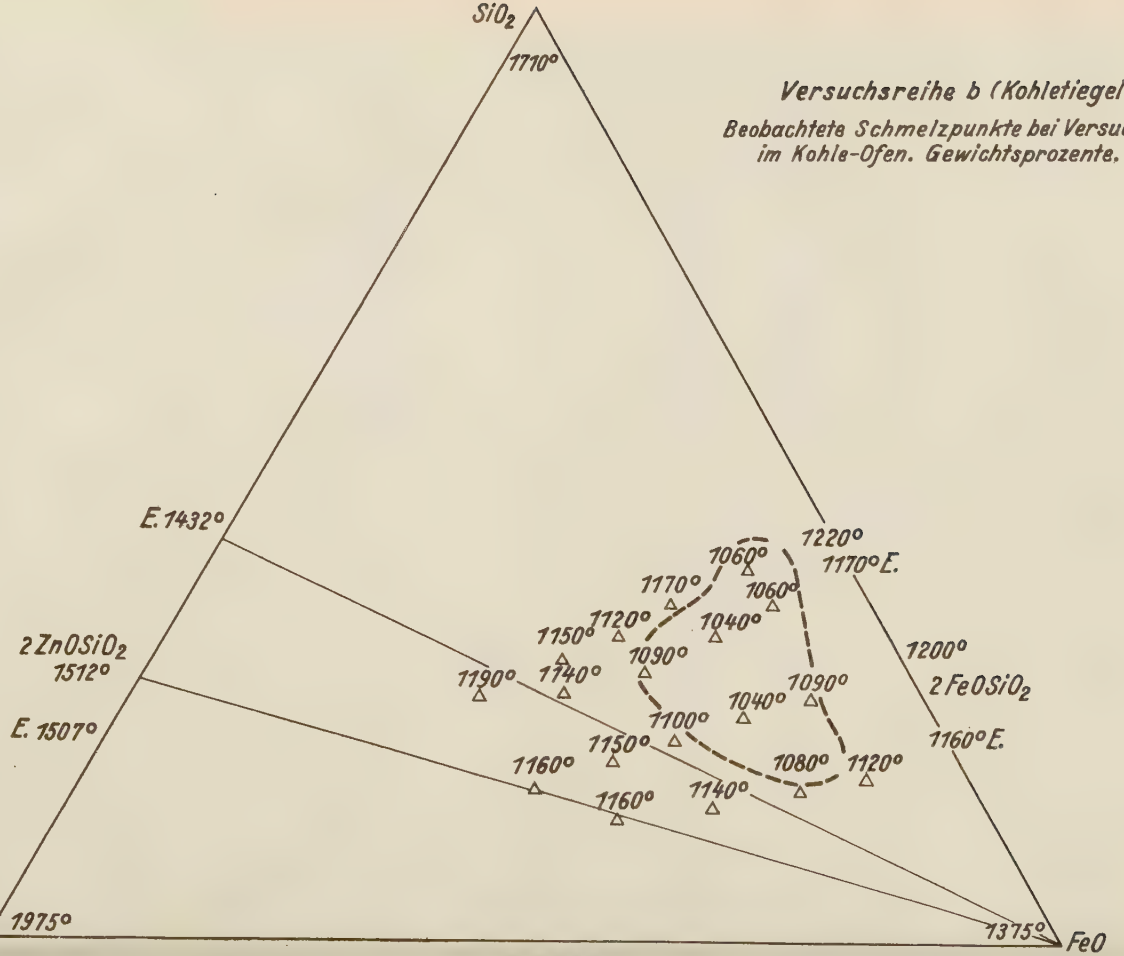
Die vergleichbaren Versuchsergebnisse sind aus den beiliegenden Abbildungen 6, 7, 8 ersichtlich. Nicht erklärlich ist der hohe Schmelzpunkt (besonders bei reinen Eisenoxydul haltigen Schmelzen) von $1ZnO-2FeO-2SiO_2$. dessen Erstarrungspunkt aber nicht wesentlich von dem der Umgebung abweicht.




*Versuchsreihe a (Kohletiegel)*
*Produkt (mittlerer Wert zwischen Anfangs- und Endzusammensetzung) in 1300° heißen Ofen hineingestellt. Temperatur bei der es geschmolzen war.*

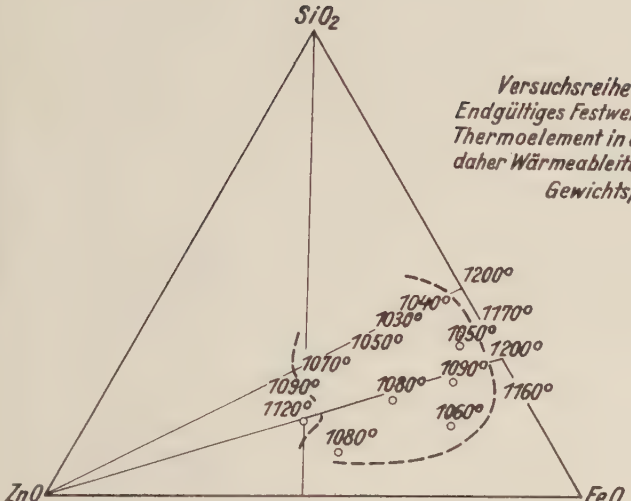
*Gewichtsprozente*

Abb. 6




**Versuchsreihe b (Kohletiegel)**

Beobachtete Schmelzpunkte bei Versuchen im Kohle-Ofen. Gewichtsprozente.




*Versuchsreihe c (Kohletiegel)*
*Endgültiges Festwerden der Schmelzen.*
*Thermoelement in doppeltem Schutzrohr; daher Wärmeableitung nicht feststellbar.*
*Gewichtsprozente*

*Abb. 8*

Betont muss noch einmal werden, dass diese Versuchsergebnisse in ihrer Genauigkeit nicht überschätzt werden dürfen, da sowohl die Art der Messung als auch die stetig wechselnde Zusammensetzung der Schmelzen, bedingt durch die reduzierende Atmosphäre, viele Fehlerquellen in sich bergen.

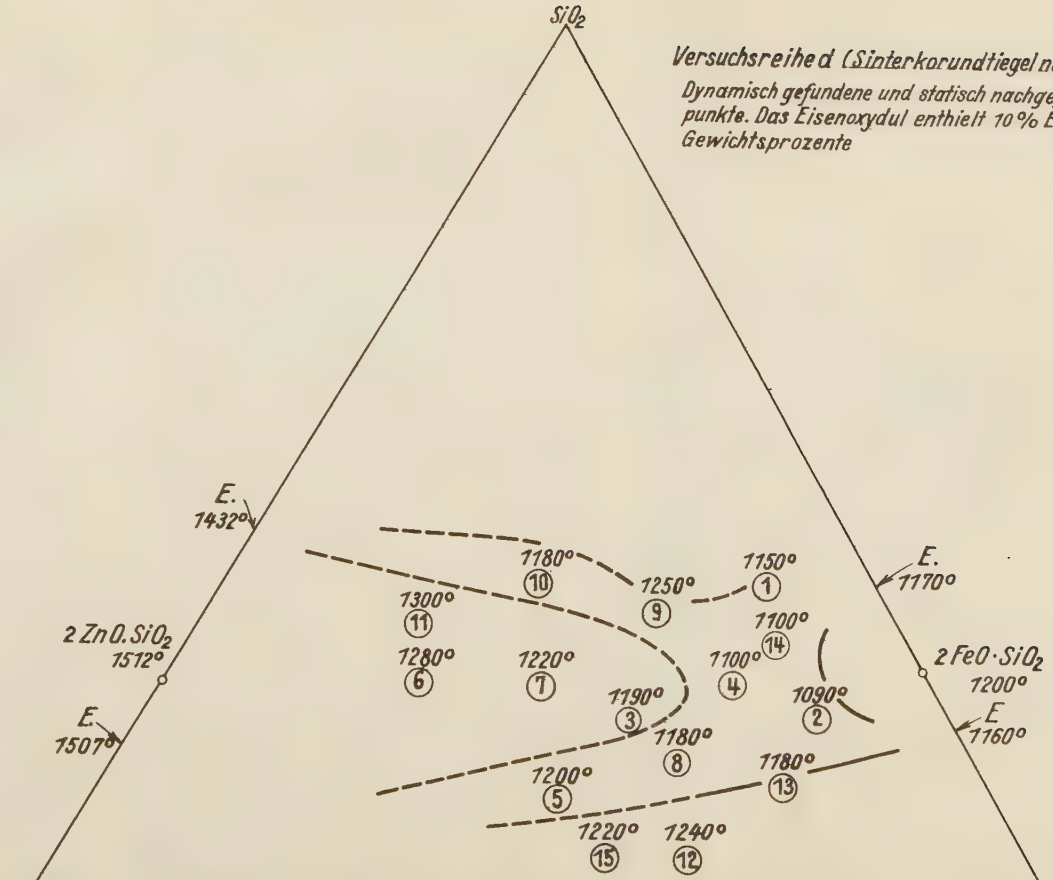
Genauere thermische Daten liessen sich durch

Schmelzversuche in neutraler Atmosphäre

erhalten. Als Ausgangsmaterial dienten reduzierend erschmolzene, von metallischem Eisen befreite Ferrosilikate, die, mit Zinkoxyd und Kieselsäure gemischt, bei nackt hineingestelltem Thermoelement, in Sinterkorundtiegeln (ca 30 g Einwage) unter Stickstoff langsam bis ca 1300° erhitzt wurden. Für die wüstitreichen Schmelzen wurde ausserdem das oben erwähnte Zinkoxyd-Eisenoxydulgemisch benutzt. Besonders letzteres beeinflusste die Thermokraft des Elements, wie es Bowen und Schairer auch bei reinen Ferrosilikaten gefunden hatten. Recht gut hat sich das Tiegelmaterial bewährt; es war keinerlei gegenseitige Löslichkeit festzustellen. Die Thermoelemente zeigen meist mehrere gute Haltepunkte, die aber nur in Bezug auf die Schmelzpunkte ausgewertet wurden. Bei der statischen Nachprüfung, die in der Weise geschah, dass kleine Stücke der schon geschmolzenen Produkte in Platintiegeln bei um 50° gesteigerter Temperatur je eine Stunde bei konstanter Temperatur erhitzt wurden, wurde nur darauf geachtet, ob die Substanz unverändert (-) war, ihre Form verloren hatte (X) oder gut geschmolzen war und ausgeprägte Kristalle zeigte (XX).

Die wahrscheinlichsten Schmelzpunkte sind im ternären Diagramm (Abb.9.) eingetragen.

Nicht klar erfassbar ist der Schmelzpunkt von d7), bei dem als wahrscheinlicher Schmelzpunkt 1250° angenommen wurde, und von d10), dessen Wärmeeffekt nur sehr schwach ist.




*Versuchsreihe d (Sinterkorundtiegel neutrale Atmosphäre)*

*Dynamisch gefundene und statisch nachgeprüfte Schmelzpunkte. Das Eisenoxydul enthielt 10 % Eisenoxyd. Gewichtsprozente*

| Nr. | $ZnO,FeO,SiO_2$ | statischer Schmelzpkt. 1100° | 1150° | 1200° | 1250° | thermisch gefundener |
|---|---|---|---|---|---|---|
| d1) | 10.50.40 | - | XX | | | 1150 |
| d2) | 12.62.26 | XX | | | | 1090 |
| d3) | 32.44.24 | - | X | XX | | 1190 |
| d4) | 18.54.28 | XX | | | | 1120 |
| d5) | 43.40.17 | - | - | X | | 1200 |
| d6) | 50.23.27 | - | - | - | - | 1280 |
| d7) | 38.34.28 | - | - | X | | 1240 |
| d8) | 28.50.22 | - | - | X | XX | 1180 |
| d9) | 23.42.35 | - | - | - | X | 1250 |
| d10) | 33.30.37 | - | - | X | XX | 1180 |
| d11) | 46.20.34 | - | - | - | - | 1300 |
| d12) | 35.55.10 | - | - | - | - | 1240 |
| d13) | 18.63.19 | - | - | X | | 1180 |
| d14) | 15.52.33 | X | X | XX | | 1100 |
| d15) | 39.50.11 | - | - | - | - | 1220 |

Die magnetischen Untersuchungen zeigen keine Besonderheiten. Die Substanzen waren alle nur sehr schwach magnetisch, ihre Umwandlungspunkte lagen zwischen 200° und 350°. Die Produkte d12), d13), d15) hatten Umwandlungspunkte zwischen 500° und 600°, die das Vorhandensein von Wüstit beweisen. Alle eisenoxydulreichen Schmelzen sind von grosser Härte und nur sehr schwer zu zerkleinern, während die Produkte, in denen die Silikate vorherrschen, in der Achatschale leicht zerreibbar sind.

Bei Betrachtung der Schmelzpunkte liefert das kristallographische Bild im Anschliff und im Dünnschliff eine gute Ergänzung.

Das System $ZnO-FeO-SiO_2$ wird unter den oben angewandten Versuchsbedingungen, wie aus den Schliffen hervorgeht, bei den Produkten d1), d2), d3), d4), d5), d6), d7), d8), d11), d9) und d15) von Kristallen der Olivingruppe beherrscht. In der Literatur sind nur solche mit einem Zinkoxydgehalt bis zu 18% bekannt; das entspricht bei den Versuchen der Schmelze Nr.4, bei der ein Temperaturminimum gefunden wurde. Aber auch die zinkoxydreicheren Schmelzen zeigen im Dünnschliff nach der Ansicht von Prof. Dr.W.Schmidt, der die Freundlichkeit hatte, sich diese Produkte zu betrachten, Olivincharakter. Charakteristisch für diese Schmelzen sind ferner die Entmischungen, die zeigen, dass das Zinkoxyd im Eisenoxydul gelöst war und sich beim Erstarren wieder ausgeschieden hat. In der Schmelze d4) waren schon bei flüchtiger Betrachtung zwei Kristallarten zu erkennen, die fest ineinander gewachsen sind, und deren eine eine grössere Löslichkeit für $Fe_nO_m$ aufweist. Beide zeigen im Dünnschliff Olivincharakter.

Beherrschend für das System sind also die Silikatreihen $2FeO \cdot SiO_2$-$2ZnO \cdot SiO_2$. Zwischen ihnen wurde ein für Schlacken geeignetes Temperaturgebiet bei 10-20% Zinkoxyd gefunden. Wie aus den genannten Anschliffen ferner hervorgeht, bilden diese Silikate mit Wüstit ein Eutektikum, das dem Eutektikum zwischen $2FeO \cdot SiO_2$-FeO sehr ähn-

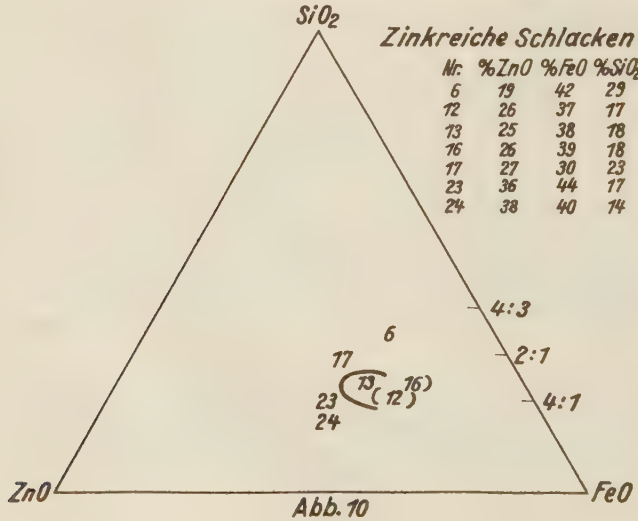
lich ist. Dies Eutektikum ist wahrnehmbar bei den Schmelzen d12), d13) und d15). Auch die Schmelzen Nr. d1), d9), d10) und d14) lasse eine sehr feine Aufteilung erkennen, jedoch ist dieses Gebiet wegen seines grossen Kieselsäuregehaltes nur schwer eindeutig erfassbar.

Vergleicht man die Versuchsreihen a,b,c,d im Hinblick auf die Vergleicht man die Versuchsreihen a, b, c, d im Hinblick auf die Möglichkeit, zinkreiche Schlacken zu erschmelzen, so ergibt sich bei allen Versuchen, dass eine Schlacke der Zusammensetzung 1ZnO1FeO1$SiO_2$ mit ca 40% ZnO bei 1200° noch erschmolzen werden kann

Bei niederem Zinkoxydgehalt (bis 30% ZnO) und höherem Kieselsäuregehalt (ca 40% $SiO_2$) zeigen die Schlacken in einem engen Conzentrationsbereich tiefere Schmelzpunkte bei zufriedenstellender Dünnflüssigkeit.

Die Versuchsreihen b und d zeigen, dass bei einem höheren Zinkoxydgehalt (bis 45% ZnO) und bei einem geringeren Kieselsäuregehalt, als der Zusammensetzung 1ZnO1FeO1$SiO_2$ entspricht, die Schmelzpunkte noch tiefer liegen. Dieses Schlackengebiet liegt mit nahezu gleichem Zinkoxydgehalt bei demjenigen, das in oxydierender Atmosphäre bei etwas höherer Temperatur erschmolzen wurde. In diesem Gebiet, das bestimmt ist durch ein Eutektikum zwischen den aus Eisen- Zink-Silikaten bestehenden Olivinen und dem das Zinkoxyd gelöst enthaltene Wüstit (FeO) werdendie zinkreichsten Schlacken erschmolzen werden können.

In der Praxis wird man jedoch über 40% ZnO in der Schlacke nicht hinausgehen können; denn bei einer Übertragung dieser Versuchsergebnisse auf praktisch vorliegenden Verhältnissen, muss man berücksichtigen, dass die Komponenten ZnO, FeO, $SiO_2$ nur maximal bis 85% in den Schlacken vorliegen. Die übrigen 15% bestehen aus Kalk, Schwefel, Blei und anderen Metalloxyden, die einerseits den Schmelzpunkt herabsetzen und die Schlacke dünnflüssiger machen, andererseits aber auch als Verdünnungsmittel den Zinkgehalt wesentlich herabdrücken.




Zinkreiche Schlacken nach Prior (Lit. 6)

| Nr. | %ZnO | %FeO | %$SiO_2$ | %CaO | %S | %$Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 19 | 42 | 29 | 3 | 2 | 1 |
| 12 | 26 | 37 | 17 | 6 | 7 | 3 |
| 13 | 25 | 38 | 18 | 7 | 2 | 5 |
| 16 | 26 | 39 | 18 | 4 | | 5 |
| 17 | 27 | 30 | 23 | 5 | | 4 |
| 23 | 36 | 44 | 17 | 5 | | 3 |
| 24 | 38 | 40 | 14 | 5 | | 3 |

Abb. 10

Da kleine Beimengungen stets den Schmelzpunkt herabsetzen, wird man bei der Berechnung einer Schlackenzusammensetzung stets nur das thermische Verhalten der Hauptkomponenten in Betracht ziehen.

Abschliessend seien noch die bekannten zinkreichen Schlacken der Praxis (Lit.6.), die im wesentlichen aus Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kieselsäure bestehen, in einem ternären Diagramm aufgezeichnet, nachdem diese Komponenten auf 100% umgerechnet worden sind. Will man den geringen Kalkgehalt von 4 bis 6% berücksichtigen, indem man ZnO+CaO als Einheit fixiert, so tritt nur eine geringfügige Verschiebung ein.Diese Schlacken, die in den verschiedensten Ländern unter verschiedenen Bedingungen erschmolzen sind, haben in ihrer Zusammensetzung eine beachtliche Ähnlichkeit. Diese Ergebnisse der Praxis bestätigen die Richtigkeit der obigen Versuche und Überlegungen, die zunächst bewusst unabhängig von praktischen Erfahrungen ihren Ausgang genommen hatten.

Diese Übereinstimmung von "Theorie und Praxis" beweist aber auch, dass ein Zinkgehalt von ca 40% Zinkoxyd realisierbar ist, sofern dies nach den anderen Beimengungen des Schmelzgutes möglich ist.

## Zusammenfassung

Es wurden Gemenge von Eisenoxyd, Zinkoxyd und Kieselsäure unter oxydierender, neutraler und reduzierender Atmosphäre des Kohletiegels erhitzt und die Abhängigkeit des Schmelzpunktes dieser Gemische von der entstandenen Oxydationsstufe des Eisens festgestellt.

Dabei wurde gefunden, dass die Dissoziation des Eisenoxydes durch Zinkoxyd sehr gehemmt wird, da die entstehenden Zinkferrite, deren Schmelzpunkt über 1600° liegt, von grosser Beständigkeit sind.

Bei Abwesenheit von Zinkoxyd geht die Dissoziation des Eisenoxydes in Gegenwart von Kieselsäure oft über die Magnetitbildung hinaus.

Liegen nun die Gemische von Zinkoxyd, Eisenoxyd und Kieselsäure vor, so ist deren Schmelzpunkt und für die jeweilige Temperatur der Dissoziationsgrad des Eisenoxydes durch den Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre bedingt.

An der Luft liegt der Smp. der niedrigst schmelzenden Gemische, deren Zusammensetzung ungefähr bei der Zusammensetzung 4ZnO 1Fe$_2$O$_3$ 4SiO$_2$ liegt, bei 1350°. Die eisenoxydische Komponente dissoziiert dann bis zum Verhältnis 2FeO·3Fe$_2$O$_3$.

In neutraler Atmosphäre nahm der Sauerstoffgehalt des Eisenoxydes weiter ab - die kieselsäurereichsten Produkte enthielten bis 80% Eisenoxydul -. Die dadurch bedingte Schmelzpunktveränderung war jedoch nur im Existenzbereich des Willemit bedeutend.

Reduzierend erschmolzene Produkte zeigten, dass im System ZnO FeO SiO$_2$ die für Schlacken geeigneten tiefschmelzenden Gebiete durch das System FeO SiO$_2$ bestimmt sind. So liegt zwischen den Linien 4FeO 1SiO$_2$-ZnO und 4FeO 3SiO$_2$-ZnO eine bei 1050° dünnflüssige Schlacke, mit 10-20% Zinkoxyd. Mit steigendem Zinkoxydgehalt erhöht sich der Schmelzpunkt. Aber auch noch zwischen 1ZnO 1FeO 1SiO$_2$ und 2ZnO 2FeO 1SiO$_2$ ist eine Schlacke bis etwa 45% Zinkoxyd bei 1200° erschmelzbar.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Ostern 1931 bis Ostern 1935 im Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Für die liebevolle Unterstützung, die mir mein sehr verehrter Lehrer, Herr Professor Dr.-Ing. E.J. Kohlmeyer, bei dieser Arbeit in grosszügiger Weise zuteil werden liess, spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aus.

Literatur


1) Vgl. Eitel, Physikalische Chemie der Silikate
2) Kohlmeyer, Metallwirtschaft 36, 37, (1932) 485, 499.
3) Weynarth, Metall und Erz 28 (1934) 73
4) Oldright & Miller Bur. of Mines, Mines Rep. Invest. 3242 Sept. 1934
   Mann, Mining and Metallurgy 7, (1926) 74
5) Bunting, J. Am. Cer. Soc. 13, (1930) 5
6) Prior, Met. Erz,28,(1931) 25
7) Tritton & Hanson J. Iron Steel, 60, (1924) 90
8) Oberhoffer & Gröbler, Stahl u. Eisen, 47, (1927) 1984
9) Schenck & Dingmann, Anorg. 166 (1927) 113
10) Pfeil, J. Iron Steel, 73 (1931) 237
11) Schenck & Hengler, Arch.f.Eisenhüttenwesen 32 (1931) 109
12) Vogel & Martin, " " 33 (1932) 209
13) Jette & Foote, vgl. Stahl u. Eisen, 53 (1933) 1284
14) Herty & Fitterer Ind. Eng. Chem. (1929) 51
15) Gaichi Yamada, Am. J. Science, (Silliman) 24, (1932) 177
16) Bowen & Schairer, Mem. Col. Eng. Kyoto. 6 (1931) 251
    Vgl. auch Moray, Rev. univ. Mines, Métallurgie, Trav. publ. 11. (78) März 1935
17) Weynarth, Dissertation 1930 Stockholm
18) Dietrich, " 1931 Clausthal
19) Hedwal & Sjöman, Elektrochem. 3, (1932)
20) Kleffner & Kohlmeyer, Met. Erz, 10 (1932) 189
21) Hostetter & Sosmann, J.Am.Chem.Soc. 38 (1916) 807 und 1188
22) Ruer & Nakamato, Rec.Trav.Chem. 42 (1925) 675
23) Bureau of Mines, Bull. 296 (1929)
24) Schmidt, Dissertation 1924 Stuttgart
25) Kittel & Hüttig, Anorg. 210 (1933) 26
26) Hilpert & Wille, Phys. Chem. 18 (1932) 4
27) Kato & Takei, Trans. Elektr. chem. 42 (1930)
28) Westermann, Anorg. 206 (1932) 97. und Festschrift Siebert Hanau
29) Bunting, Bur. Stand. J. Res. 8 (1932) 279

## Lebenslauf

Ich wurde als Sohn des Geheimen Bergrat Prof. Dr. Curt Gagel am 6.September 1906 zu Schwarzenbeck geboren und besuchte von Ostern 1913 bis Ostern 1925 das Arndt-Gymnaszium zu Berlin-Dahlem. Nach bestandener Reifeprüfung arbeitete ich acht Monate als Eleve in einem landwirtschaftlichen Betrieb und ging dann nach Tübingen, um dort bis Ostern 1927 die Naturwissenschaften zu studieren. Anschliessend besuchte ich die Universität Berlin und legte dort im Dezember 1928 und im November 1930 die chemischen Verbandsprüfungen ab. Seit Ostern 1931 arbeite ich am Metallhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Berlin, seit Februar 1935 als Assistent.

Ich gehöre seit 1931 der S.A. an und liess mich im März 1932 zum SS Traditionssturm "Edmund Behnke" überweisen,in dem ich seit März 1933 die Stellung eines Unterführers innehabe.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7